



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 285 972 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
26.02.2003 Bulletin 2003/09

(51) Int Cl.7: **C21D 9/56**, C21D 9/52,
C23C 2/02

(21) Numéro de dépôt: **02292018.5**

(22) Date de dépôt: **09.08.2002**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(72) Inventeurs:
• **Delaunay, Didier**
91650 Breuillet (FR)
• **Mignard, Francois**
91540 Mennecy (FR)

(30) Priorité: **21.08.2001 FR 0110957**

(74) Mandataire: **Armengaud Ainé, Alain et al**
Cabinet ARMENGAUD AINE
3 Avenue Bugeaud
75116 Paris (FR)

(71) Demandeur: **STEIN HEURTEY**
F-91130 Ris Orangis (FR)

(54) **Procédé de galvanisation à chaud de bandes métalliques d'aciers à haute résistance**

(57) Procédé de traitement thermochimique en continu de bandes métalliques, notamment d'acier, du type oxydo-réduction, selon lequel la bande se déplace au travers d'un four dans une atmosphère protectrice, caractérisé en ce que ladite bande passe au travers d'au moins un dispositif d'isolement partiel ou total, positionné au sein d'au moins une section du four, ou entre deux

sections, la bande étant chauffée, dans ce dispositif d'isolement, dans des atmosphères à point de rosée adapté à chaque bande en fonction de la composition spécifique de l'acier, de manière que l'atmosphère soit oxydante pour certains éléments d'addition, mais demeure réductrice pour le fer.

EP 1 285 972 A1

Description

[0001] La présente invention concerne la galvanisation au trempé de bandes d'aciers à propriétés mécaniques améliorées dans des fours verticaux. Elle vise plus particulièrement un procédé permettant de réaliser des traitements chimiques de la bande, simultanément ou non au traitement thermique du recuit, tels que oxydo-réduction, etc..., dans des atmosphères différentes de celles des sections habituelles du four.

[0002] Les fours de galvanisation en continu selon l'état actuel de la technique sont traditionnellement composés de plusieurs zones que la bande traverse successivement :

- dans certains cas, une zone de préchauffage à feu nu, c'est-à-dire munie de brûleurs qui développent leur flamme directement dans l'enceinte. Cette zone permet traditionnellement de porter la bande de la température ambiante à une température d'environ 650 à 700°C.
- une zone de chauffage par tubes radiants dans laquelle la température de la bande est portée à environ 700 à 900°C. Cette zone de chauffage est placée sous atmosphère réductrice afin de permettre la réduction des oxydes formés à la surface de la bande, en particulier les oxydes de fer, et dans tous les cas de ne pas créer d'oxyde s'il n'y en avait pas auparavant ;
- une zone de maintien où la bande reste à une température de palier et durant un temps défini par le type de cycle thermique à réaliser ;
- une ou plusieurs zones de refroidissement suivant des pentes contrôlées selon le type de cycle thermique à réaliser. Ce refroidissement est effectué jusqu'à une température proche de celle du bain de zinc, typiquement 460°C.

[0003] On constate que dans les fours de galvanisation suivant l'état de l'art, la bande circule dans une atmosphère réductrice depuis l'entrée jusqu'à la sortie du four ou, s'il existe une zone de préchauffage à feu nu, de la sortie de celle-ci à la sortie du four. L'atmosphère réductrice est donc maintenue dans le four au plus tard à partir de la sortie de la préchauffe soit traditionnellement à une température de bande de 650 à 700°C. Ce procédé a pour objet de limiter la formation d'oxydes, principalement de fer, à la surface de la bande et à les réduire s'il en existe ou s'il s'en est formé dans la préchauffe afin de permettre un bon accrochage du zinc à la surface de la bande pour obtenir un produit galvanisé de bonne qualité.

[0004] Le séjour de la bande sous cette atmosphère réductrice doit se faire dans des conditions suffisantes (température, temps de séjour, point de rosée de l'atmosphère du four) pour y permettre un nettoyage de la bande compatible avec une bonne qualité de revêtement ultérieur, en particulier d'adhérence du zinc.

[0005] Les développements actuels des aciers s'orientant vers l'augmentation de leur résistance mécanique conduisent à l'augmentation de la teneur en éléments d'alliage tels que : Si, Cr, Mn

- 5 **[0006]** On remarque que ces nouveaux éléments d'additions forment des oxydes plus stables que ceux du fer composant la structure de la bande. Ces éléments sont donc avides d'oxygène, ce qui va provoquer leur oxydation dans un premier temps à la surface de la bande où l'oxygène est présent, même en faible concentration. La formation de ces oxydes ayant consommé les atomes de Si, Cr,... disponibles en surface, ces éléments s'y retrouvent en plus faible concentration. Pour compenser cette baisse de concentration, les atomes de Si, Cr,... voisins vont donc migrer par diffusion de l'intérieur vers la surface, ce qui va alimenter la réaction d'oxydation. Cette migration est thermiquement activée, c'est-à-dire accélérée par le temps et surtout par la température. En conséquence, elle ne se fait pas dans la section de préchauffe à feu nu, car bien que l'atmosphère soit riche en oxygène, la bande y reste trop peu de temps à haute température en raison de la grande vitesse de chauffage. En revanche, la diffusion des atomes oxydables sera importante dans les sections de chauffage et de maintien car la bande y est plus chaude, atteignant sa température maximale avec des temps de séjour plus importants.

20 **[0007]** Dans la section de réduction du four, les oxydes de fer, qui sont plus facilement réductibles, seront éliminés. Les oxydes de Si, etc... plus stables, seront plus difficilement réduits et vont subsister, formant un film continu ou discontinu qui fait obstacle à la bonne adhérence du revêtement de zinc.

25 **[0008]** Les fours existants ne sont donc pas adaptés à la galvanisation des aciers nouveaux à haute résistance mécanique, de par leur richesse en éléments oxydables tels que Si, Cr,... Ils doivent être galvanisés :

- soit à froid, c'est-à-dire par voie électrolytique. Cette solution permet d'utiliser la nuance souhaitée, mais elle est beaucoup plus coûteuse à mettre en oeuvre.
- soit à chaud, mais dans ce cas, il faut ou refroidir rapidement l'acier (trempe) ou affiner sa nuance : Tremper l'acier permet d'en limiter la concentration en éléments d'addition, mais nécessite de réaliser après recuit un refroidissement rapide. Ce refroidissement permet la formation de structures multiphasées qui fournissent les propriétés durcissantes souhaitées. Cependant, cette technique est encore peu utilisée.

30 **[0009]** L'invention se propose de résoudre le problème technique exposé ci-dessus en apportant un procédé qui permet de réaliser une galvanisation à chaud d'aciers de nuances très chargées en éléments durcisseurs dans des fours de construction traditionnelle.

35 **[0010]** Le procédé objet de cette invention permet de

limiter, voire d'éviter, la formation de dépôts oxydés des éléments d'additions métalliques durcissantes tels que par exemple Si, Cr... à la surface de la bande, dépôts qui forment un film continu ou discontinu s'opposant à l'adhérence du revêtement de zinc à la surface de la tôle.

[0011] En conséquence, cette invention concerne un procédé de traitement thermochimique de bande métallique en continu, de type oxydo-réduction selon lequel la bande se déplace au travers d'un four, dans une atmosphère protectrice, caractérisé en ce que la bande passe au travers d'au moins un dispositif d'isolement partiel ou total, positionné au sein d'au moins une section du four, ou entre deux sections, la bande étant chauffée dans ce dispositif d'isolement, dans des atmosphères à point de rosée adapté à chaque bande, en fonction de la composition spécifique de l'acier et du cycle thermique appliqué.

[0012] Ainsi qu'on le comprend, le procédé objet de l'invention consiste principalement à permettre de chauffer la bande dans des atmosphères à point de rosée différents suivant des plages de températures différentes de celles connues dans l'état de l'art, et en particulier à des points de rosée supérieurs aux valeurs habituelles, grâce à des dispositifs d'isolement.

[0013] En effet, lorsque l'on augmente le point de rosée, c'est-à-dire la concentration en oxygène, on va favoriser la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur du métal par les défauts et surtout par les joints de grains. L'oxygène va alors oxyder les atomes de Si,... à l'intérieur du métal. Il n'y aura alors plus assez de Si,... disponible pour migrer vers la surface et alimenter l'oxydation superficielle, d'autant plus que la cinétique de diffusion de l'oxygène par les joints est plus rapide que la diffusion des atomes oxydables dans le métal. Par ailleurs, cette oxydation interne va bloquer la diffusion de ces atomes vers la surface, ce qui limite encore la quantité de ces oxydes formés.

[0014] La mise en oeuvre du procédé selon l'invention consiste à permettre de maîtriser avec précision le point de rosée de cette atmosphère dans la chambre de chauffage afin que cette atmosphère soit oxydante pour les éléments ciblés mais reste réductrice pour le fer, qu'il ne faut pas oxyder. La section aval du four - la fin du maintien et le refroidissement - restera réductrice, pour réduire les oxydes de fer qui auront pu être éventuellement formés dans la section à point de rosée élevé, ce qui n'inversera pas le processus d'oxydation interne des additifs métalliques de l'acier, car les oxydes formés à partir de ces additifs sont plus stables que les oxydes de fer.

[0015] Selon l'invention, le point de rosée de l'atmosphère peut être modifié en fonction du cycle thermique, c'est-à-dire de la température de la section du four et du temps de séjour de la bande dans cette dernière,

[0016] Le procédé objet de l'invention se propose donc de pouvoir confiner une atmosphère contrôlée

dont le point de rosée est supérieur à celui utilisé dans les fours suivant l'état de l'art de façon à être moins réductrice, ceci dans une section du four à haute température d'une ligne de galvanisation conventionnelle.

[0017] La mise en oeuvre du procédé est réalisée par l'implantation de dispositifs de séparation d'atmosphère entre les différentes sections du four, implantation permettant :

- d'éviter l'oxydation du fer et donc de garantir l'adhérence ;
- d'adapter la composition chimique de l'atmosphère recherchée ;
- de développer l'oxydation interne des éléments d'addition avant qu'ils ne puissent diffuser en surface et y être oxydés.

Revendications

1. Procédé de traitement thermochimique en continu de bandes métalliques, notamment d'acier, du type oxydo-réduction, selon lequel la bande se déplace au travers d'un four dans une atmosphère protectrice, **caractérisé en ce que** ladite bande passe au travers d'au moins un dispositif d'isolement partiel ou total, positionné au sein d'au moins une section du four, ou entre deux sections, la bande étant chauffée, dans ce dispositif d'isolement, dans des atmosphères à point de rosée adapté à chaque bande en fonction de la composition spécifique de l'acier, de manière que l'atmosphère soit oxydante pour certains éléments d'addition, mais demeure réductrice pour le fer.
2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le point de rosée de ladite atmosphère peut être modifiée en fonction du cycle thermique, c'est-à-dire de la température de la section du four et du temps de séjour de la bande dans cette dernière, pour intégrer les variations d'épaisseur de la bande.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 02 29 2018

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 056 (C-0804), 8 février 1991 (1991-02-08) & JP 02 285057 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 22 novembre 1990 (1990-11-22) * abrégé *	1	C21D9/56 C21D9/52 C23C2/02
A	EP 1 076 105 A (KAWASAKI STEEL CO) 14 février 2001 (2001-02-14)		
A	US 4 183 983 A (COOK EUGENE A ET AL) 15 janvier 1980 (1980-01-15)		
A	US 3 925 579 A (FLINCHUM CHARLES ET AL) 9 décembre 1975 (1975-12-09)		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C21D C23C
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE		21 novembre 2002	Mollet, G
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique Q : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande I : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EP 02 29 2018 (2002/000000)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 2018

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 21-11-2002.
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

21-11-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 02285057	A	22-11-1990	AUCUN	
EP 1076105	A	14-02-2001	JP 2000248334 A	12-09-2000
			JP 2000309847 A	07-11-2000
			JP 2000309824 A	07-11-2000
			BR 0005133 A	09-01-2001
			CA 2330010 A1	31-08-2000
			EP 1076105 A1	14-02-2001
			US 6398884 B1	04-06-2002
			CN 1294637 T	09-05-2001
			WO 0050659 A1	31-08-2000
			TW 460583 B	21-10-2001
US 4183983	A	15-01-1980	AU 530691 B2	28-07-1983
			AU 4943879 A	21-02-1980
			CA 1128379 A1	27-07-1982
			FR 2433588 A1	14-03-1980
			GB 2028379 A , B	05-03-1980
US 3925579	A	09-12-1975	BE 829402 A1	24-11-1975
			BR 7503219 A	27-04-1976
			CA 1054031 A1	08-05-1979
			DE 2522485 A1	04-12-1975
			ES 437895 A1	01-01-1977
			FR 2272193 A1	19-12-1975
			GB 1496398 A	30-12-1977
			IT 1035805 B	20-10-1979
			JP 1103474 C	16-07-1982
			JP 51029324 A	12-03-1976
			JP 56049989 B	26-11-1981
			SE 434959 B	27-08-1984
			SE 7505849 A	25-11-1975
			YU 131275 A1	18-06-1982

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82